

JFW

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of

ZHANG, J. et al.

Serial No. 10/800,014

Filed: March 15, 2004

For: A CATALYTIC CRACKING PROCESS AND THE  
DEVICE USED THEREIN

\* \* \* \* \*



Atty. Ref.: 2584-3

TC/A.U.: 1764

Examiner:

June 16, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
03119441.9	China	13 March 2003

Respectfully submitted,

**NIXON & VANDERHYE P.C.**

By: \_\_\_\_\_

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Arthur R. Crawford".

Arthur R. Crawford  
Reg. No. 25,327

ARC:eaw  
1100 North Glebe Road, 8th Floor  
Arlington, VA 22201-4714  
Telephone: (703) 816-4000  
Facsimile: (703) 816-4100

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003. 03. 13

申 请 号： 03119441. 9

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 三段提升管催化裂化新工艺

申 请 人： 中国石油天然气股份有限公司、石油大学（华东）

发明人或设计人： 张建芳、马安、山红红、杨朝合、钮根林、涂永善、杜峰、孙昱东、李春义、韩忠祥

中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王 景 川

2004 年 4 月 5 日

1. 三段提升管催化裂化新工艺，它主要是采用了三段式提升管反应器与三路循环催化剂再生系统相结合的方法，对不同物流采用各自适宜的反应条件和催化剂，有效改善催化裂化过程的产品分布和提高产品质量，其特征在于采用了三段式提升管反应器，并与再生系统构成催化剂的三路循环，并根据不同的产品要求在不同的提升管反应器使用不同的催化剂，使得整个催化裂化反应成为三段串联或并联、催化剂三路接力的新型反应工艺。
2. 根据权利要求1所述的三段提升管催化裂化新工艺，其特征在于油气三段串联或并联、催化剂三路接力的新工艺是这样实现的：来自再生器（5）的高温催化剂首先用空气提升到催化剂缓冲罐（7），提升催化剂过程中在输送管（8）和缓冲罐（7）内可烧掉催化剂上残留的部分焦炭，随后高温催化剂进入第一段提升管（1）下部与新鲜原料油接触、汽化并进行反应，经历大约1秒钟左右的时间后，进入第一沉降器（4）将催化剂，也叫半待生催化剂，与油气分离，半待生催化剂经汽提段汽提分出携带的油气后返回再生器（5）内进行再生，完成催化剂的第一个循环；第一沉降器（4）出来的油气进入分馏塔（9）进行产品分离，从分馏塔底部出来的回炼油浆进入第二段提升管（2），与来自缓冲罐的第二路热催化剂接触并进行反应，经历大约1秒钟左右的时间后，进入第一沉降器（4）进行油剂分离，催化剂经汽提后也返回再生器（5），这是催化剂的第二路循环；柴油从分馏塔抽出作为产品出装置；来自分馏塔（9）顶的油气经冷凝冷却分为粗汽油（15）和催化富气（18），富气去吸收稳定系统，粗汽油进入第三段提升管（3），与来自再生器（5）的催化剂接触并进行反应，经历大约1~5秒钟进入第二沉降器（6）进行油剂分离，沉积少量焦炭的催化剂经汽提后返回再生器（5），这就是催化剂的第三路循环；从第二沉降器（6）顶出来的油气还含有很少量的柴油组分，这些气体进入闪蒸塔（10），从塔底分出柴油组分，塔顶油气经冷凝冷却分离为高辛烷值、低烯烃含量汽油和裂解气，分路进入吸收稳定系统进行后处理。

## 权 利 要 求 书

3. 根据权利要求 1 所述的三段提升管催化裂化新工艺, 其特征在于油气三段串联或并联、催化剂三路接力的新工艺是这样实现的: 来自第一再生器 (5) 的高温催化剂首先用空气提升到催化剂缓冲罐 (7), 提升催化剂过程中在输送管 (8) 和缓冲罐 (7) 内可烧掉催化剂上残留的少量焦炭, 随后高温催化剂进入第一段提升管 (1) 下部与新鲜原料油接触、汽化并进行反应, 经历大约 1 秒钟左右的时间后, 进入第一沉降器 (4) 将催化剂, 也叫称半待生催化剂, 与油气分离, 半待生催化剂经汽提段汽提分出携带的油气后返回第一再生器 (5) 内进行再生, 完成催化剂的第一个循环; 第一沉降器 (4) 出来的油气进入分馏塔 (9) 进行产品分离, 从分馏塔底部出来的回炼油浆进入第二段提升管 (2), 与来自缓冲罐 (7) 的第二路热催化剂接触并进行反应, 经历大约 1 秒钟左右的时间后, 进入第一沉降器 (4) 进行油剂分离, 催化剂经汽提后也返回第一再生器 (5), 这是催化剂的第二路循环; 柴油从分馏塔抽出作为产品出装置; 来自分馏塔顶的油气经冷凝冷却分为粗汽油 (15) 和催化富气 (18), 富气去吸收稳定系统, 粗汽油进入第三段提升管 (3), 与来自第二再生器 (13) 的催化剂接触并进行反应, 经历大约 1~5 秒钟进入第二沉降器 (6) 进行油剂分离, 沉积少量焦炭的催化剂经汽提后返回第二再生器 (13), 这就是催化剂的第三路循环; 从第二沉降器 (6) 顶出来的油气还含有很少量的柴油组分, 这些气体进入闪蒸塔 (10), 从塔底分出柴油组分, 塔顶油气经冷凝冷却分离为高辛烷值、低烯烃含量汽油和裂解气, 分路进入吸收稳定系统进行处理。
4. 根据权利要求 1 所述的三段提升管催化裂化新工艺, 其特征在于油气三段串联、催化剂三路接力的新工艺是这样实现的: 来自第一再生器 (5) 的高温催化剂进入第一段提升管 (1) 下部与新鲜原料油接触、汽化并进行反应, 经历大约 1 秒钟左右的时间后, 进入第一沉降器 (4), 将催化剂, 也叫称半待生催化剂, 与油气分离, 半待生催化剂经汽提段汽提分出携带的油气后返回第一再生器 (5) 进行再生, 完成催化剂的第一个

循环；油气进入分馏塔（9）进行产品分离。从分馏塔底部出来的回炼油和油浆进入第二段提升管（2），与来自第一再生器（5）的第二路再生催化剂接触并进行反应，经历大约1秒钟左右的时间后，进入第一沉降器（4）进行油剂分离，催化剂经汽提后也返回第一再生器（5），这是催化剂的第二路循环；柴油（17）从分馏塔抽出作为产品出装；来自分馏塔顶的油气经冷凝冷却分为粗汽油（15）和催化富气（18），富气去吸收稳定系统，粗汽油进入第三段下行提升管（3），与来自催化剂缓冲罐（7）的高温催化剂接触并进行反应，经历大约半秒左右的时间进入第二沉降器（6）进行油剂分离，沉积少量焦炭的催化剂进入催化剂输送及烧焦管（8）再生后返回催化剂缓冲罐（7），这就是催化剂的第三路循环；从第二沉降器顶出来的油气含有大量乙烯、丙烯和高辛烷值汽油组分，还含有很少量的柴油组分，这些气体进入闪蒸塔（10），从塔底分出柴油组分，塔顶油气经冷凝冷却分离为高辛烷值汽油和裂解气，并进入吸收稳定和气体分离系统进行后处理；气体分离系统得到的C4以上烯烃（16）返回第三段提升管，首先与来自催化剂缓冲罐（7）的高温催化剂接触反应。

5. 根据权利要求1所述的三段提升管催化裂化新工艺，其特征在于在第一段、第二段提升管反应器中使用的催化剂，可以是同一种类型的催化裂化催化剂；在第三段提升管反应器中使用的催化剂可以是不同于第一和第二段提升管所使用的催化剂。

## 三段提升管催化裂化新工艺

## 技术领域

本发明涉及一种新的三段提升管催化裂化新工艺，它属于石油加工工艺新技术，主要是对炼油化工过程的核心部分——催化裂化提升管反应器及反应-再生系统工艺流程的进行变革，也涉及用各种重质油生产汽油、柴油、液化气、丙烯、乙烯等低碳烯烃的过程。该工艺可以针对不同生产目的，对不同物流采用各自适宜的反应条件和催化剂，有效改善催化裂化过程的产品分布，提高产品质量，在催化裂化过程实现炼油化工技术一体化。

## 背景技术

迄今为止的现有催化裂化技术，大都沿用早期的提升管反应器及反应-再生系统流程，一个提升管反应器和一个再生器构成一个催化剂循环系统，其提升管反应器长度大多在30~36米，有的甚至长达40多米。生产过程是：预热的原料油经进料喷嘴进入提升管反应器，与来自再生器的高温催化剂接触、汽化并进行反应，油气携催化剂以10米/秒左右的平均线速沿提升管向上流动，边流动边反应，经历大约3秒钟左右的时间。反应过程中不断有焦炭生成并沉积在催化剂表面及活性中心上，使催化剂的活性及选择性急剧下降。为此，结焦催化剂必须及时与反应油气分离并进入再生器进行烧焦再生后再循环使用，形成催化剂的循环回路。反应油气则进入分离系统分离出所需要的产品（一般包括催化柴油、汽油和液化石油气三种产品），原料中经过一次反应未转化为所需轻质产品的部分（通常称为循环油）再次进入提升管反应器进行反应。这就是目前催化裂化反应再生系统的基本过程。

由于重油的特殊性质，给催化裂化过程带来了种种困难。近年来催化裂化技术的发展主要围绕重油催化裂化（RFCC）技术，而且大多都是在提升管反应器之前或之后进行局部部件的改造，使之达到某种理想效果。现有主要的新技术及其作用如下：

重油进料（喷嘴）的雾化技术——改善原料与催化剂的接触状况，提高轻油收率；

提升管末端的气固快分技术——使气固快速分离，减少过裂化反应；

提升管反应终止剂技术——缩短反应时间，减少不利二次反应，提高轻油收率；

待生剂高效多段汽提技术——强化汽提效果，减少焦炭产率、提高轻油收率；

两段高效再生技术——提高烧焦强度，减少再生催化剂上的含炭量，维持较高的催化剂活性；

分段进料技术——期望区别对待不同性质的原料，优化反应过程；

毫秒催化裂化新技术——缩短反应时间，减少二次反应，处于开发研究阶段；

下行式提升管技术——改善油剂接触反应历程，尚在开发研究阶段。

上述现有催化裂化技术，除最后两项涉及提升管反应器形式变化外，其余均不改动现有提升管反应器的总体结构。但目前的常规提升管催化裂化工艺存在很多弊端：（1）提升管过长，致使油气在提升管内的停留时间过长（3秒左右），而催化剂只能在较短时间内（约1秒之内）维持其有效活性及选择性。因此，在常规提升管后半段，由于催化剂活性及选择性很低而发生大量热反应和不利的二次反应，不利于改善产品分布和提高转化深度；（2）常规催化裂化的新鲜原料与循环油（回炼油和回炼油浆）同在一根提升管内进行反应，这是非常不利的。因为这两种油品的汽化特性不同，在催化剂上的吸附能力和反应能力是相反的，两者竞争的结果是都不能得到充分的反应，从而影响轻质产品收率和转化深度的提高（这已被前期开发的两段提升管催化裂化技术工业试验所证明）；（3）常规催化（尤其重油催化）的汽油馏分中烯烃含量很高，这也是由于当大量汽油生成时，催化剂的活性已经很低，汽油中烯烃不可能再进行有效转化所致。

中国专利 00134054.9 “两段提升管催化裂化新技术” 尽管可以改善催化裂化过程的产品分布和产品质量，但由于催化裂化新鲜原料、循环油和催化汽油三股物流需要不同的反应环境，彼此相互制约，此外重油裂化生产轻质油品和催化汽油进一步裂解生产低碳烯烃对催化剂的性能要求也截然不同。因此，要想在催化裂化工艺中提高乙烯、丙烯的选择性和提高丙烯的收率，它的局限性比较大。

## 发明内容

本发明的目的就在于避免上述现有技术的不足之处而提供了新的三段提升管催化裂化新工艺。该工艺可以针对不同生产目的，对不同物流采用各自适宜的反应条件和催化剂，有效改善催化裂化过程的产品分布，提高产品质量，在催化裂化过程实现炼油化工技术一体化。该工艺主要是采用了三段式提升管与三路催化剂再生系统相结合的方法，对不同物流采用各自适宜的反应条件和催化剂，有效改善催化裂化过程的产品分布和提高产品质量，其主要的技术特点在于采用了三段式提升管反应器，并与再生系统构成催化剂的三路循环，并根据不同的产品要求在不同的反映阶段使用不同的催化剂，使得整个催化裂化反应成为油气三段串联、催化剂三路接力的新型反应工艺。它的主要技术特点是：

1. 彻打破原有提升管反应器的结构形式和反应再生系统流程，采用三段提升管组合反应器，取代原来传统的催化裂化过程单一的提升管反应器，变催化剂单路循环为三路循

环，构成独特的三段提升管催化裂化反应-再生系统，实现不同油品在不同条件下进行分段反应的工艺流程。

2. 本发明除对提升管反应器结构形式及反应-再生系统流程的改变之外，还包括使用不同性能的催化剂。在第一段、第二段提升管使用的催化剂，含盖目前已有的各种牌号的催化裂化催化剂；在第三段提升管使用的催化剂，包括常规裂化催化剂、多产乙烯丙烯催化剂和助剂、降烯烃助剂和催化剂、脱硫助剂和催化剂等各种汽油改质催化剂。
3. 依据不同的生产目的，本发明可以采用不同形式的三段提升管 FCC 工艺流程实现，有的只有一个再生器，有的则需要用两个再生器（或一个再生器内设置两个相互隔离的再生区）；有的使用一种催化剂，有的则使用两种不同性能的催化剂。

为了更好地实现本发明的上述目的，本发明的设计者通过两类不同的产品要求来实现本发明的技术特点：

第一类是以重质油为原料多产汽油和柴油，同时实现催化汽油的有效改质。新鲜原料在第一段提升管（使用裂化催化剂、大剂油比、短反应时间）进行反应，第一段的反应产物经分馏塔分离，柴油作为最终产品出装置；回炼油及油浆进第二段提升管在适宜的条件下反应，反应后的产物也进分馏塔；来自分馏塔的粗汽油进第三段提升管（可使用普通裂化催化剂、降烯烃催化剂、脱硫催化剂，或其他多功能催化剂等）进行反应，反应后油气进闪蒸塔将少量缩合产物（轻柴油馏分）分出，得到烯烃含量、硫含量、辛烷值都能满足要求的清洁汽油。

第二类是以重质油为原料多产低碳烯烃和高辛烷值汽油组分。控制第一段、第二段提升管的反应条件，提高苛刻度，尽量多产汽油、气体，少产柴油（必要时将柴油回炼），汽油进第三段提升管、使用多产乙烯丙烯催化剂在适宜的条件下进行反应，得到富含乙烯丙烯的气体和高辛烷值汽油组分。通过调节第一段和第二段的操作条件，本方案还可以实现多产柴油和低碳烯烃的生产目的。

#### 附图说明

附图 1 即为本发明的第一种形式三段提升管催化裂化流程示意图（使用同种催化剂）；

附图 2 即为本发明的第二种形式三段提升管催化裂化流程示意图（使用二种催化剂）；

附图 3 即为本发明的第三种形式三段提升管催化裂化示意图（使用两种催化剂）；

其中：

- 1---第一段提升管， 2---第二段提升管， 3---第三段提升管， 4---第一沉降器，  
5---第一再生器， 6---第二沉降器， 7---催化剂缓冲罐， 8---催化剂输送烧焦管，



9——分馏塔， 10——闪蒸塔， 11——原料入口， 12——预提升气， 13——空气+干气，  
14——预提升气， 15——粗汽油回炼进口， 16——C<sub>4</sub>以上烯烃回炼， 17——柴油出装置，  
18——富气去吸收稳定及气分， 19——裂化气去吸收稳定及气分， 20——高辛烷值汽油，  
21——烟气， 22——烟气

## 具体实施方式

在实际设计和实施中，本发明的设计者是通过以下三种方式来实现本发明的工艺流程：

实施例一：目的是提高转化深度和轻油收率、改善产品质量。参照附图 1，其反应流程是：

在三段提升管催化裂化反应-再生系统中，来自再生器（5）的高温催化剂首先用空气提升到催化剂缓冲罐（7），提升催化剂过程中在输送管（8）和缓冲罐（7）内可烧掉催化剂上残留的少量焦炭。随后高温催化剂进入第一段提升管下部与新鲜原料油接触、汽化并进行反应，经历大约 1 秒钟左右的时间后，进入第一沉降器（4）将催化剂（称半待生催化剂）与油气分离，半待生催化剂经汽提段汽提分出携带的油气后返回再生器（5）内进行再生，完成催化剂的第一个循环。第一沉降器（4）出来的油气进入分馏塔（9）进行产品分离，从分馏塔底部出来的回炼油浆进入第二段提升管（2），与来自缓冲罐的第二路热催化剂接触并进行反应，经历大约 1 秒钟左右的时间后，进入第一沉降器进行油剂分离，催化剂经汽提后也返回再生器，这是催化剂的第二路循环。柴油从分馏塔抽出作为产品出装置；来自分馏塔顶的油气经冷凝冷却分为粗汽油（15）和催化富气（18），富气去吸收稳定系统，粗汽油进入第三段提升管（3），与来自再生器（或再生器外取热器）的催化剂接触并进行反应，经历大约 1~5 秒钟进入第二沉降器（6）进行油剂分离，沉积少量焦炭的催化剂经汽提后返回再生器（5），这就是催化剂的第三路循环。从第二沉降器顶出来的油气还含有很少量的柴油组分，这些气体进入闪蒸塔（10），从塔底分出柴油组分，塔顶油气经冷凝冷却分离为高辛烷值、低烯烃含量汽油和裂解气，分路进入吸收稳定系统进行后处理。

实施例二：目的是提高转化深度和轻油收率、改善产品质量或生产低碳烯烃。

参照附图 2，实施例 2 与实施例 1 相比，用于粗汽油改质或粗汽油裂解生产低碳烯烃的催化剂与重油裂化催化剂不同，故增加第二再生器（13）。实施例使用了两种性质不同的催化剂，其反应流程是：

来自第一再生器（5）的高温催化剂首先用空气提升到催化剂缓冲罐（7），提升催化剂过程中在输送管（8）和缓冲罐（7）内可烧掉催化剂上残留的少量焦炭。随后高温催化剂进入第一段提升管下部与新鲜原料油接触、汽化并进行反应，经历大约 1 秒

钟左右的时间后，进入第一沉降器（4）将催化剂（称半待生催化剂）与油气分离，半待生催化剂经汽提段汽提分出携带的油气后返回第一再生器（5）内进行再生，完成催化剂的第一个循环。第一沉降器（4）出来的油气进入分馏塔（9）进行产品分离，从分馏塔底部出来的回炼油浆进入第二段提升管（2），与来自缓冲罐的第二路热催化剂接触并进行反应，经历大约 1 秒钟左右的时间后，进入第一沉降器进行油剂分离，催化剂经汽提后也返回第一再生器，这是催化剂的第二路循环。柴油从分馏塔抽出作为产品出装置；来自分馏塔顶的油气经冷凝冷却分为粗汽油（15）和催化富气（18），富气去吸收稳定系统，粗汽油进入第三段提升管（3），与来自第二再生器（13）（第一和第二再生器也可以同轴高低布置）的催化剂接触并进行反应，经历大约 1~5 秒钟进入第二沉降器（6）进行油剂分离，沉积少量焦炭的催化剂经汽提后返回第二再生器（13），这就是催化剂的第三路循环。从第二沉降器顶出来的油气还含有很少量的柴油组分，这些气体进入闪蒸塔（10），从塔底分出柴油组分，塔顶油气经冷凝冷却分离为高辛烷值、低烯烃含量汽油和裂解气，分路进入吸收稳定系统进行后处理。

实施例三：目的是有效生产低碳烯烃和高辛烷值汽油组分。

参照附图 3，实施例 3 与实施例 1、2 相比，第三段提升管采用了下行式提升管反应器，并考虑了 C4 烯烃回炼，有效提高低碳烯烃产率，其反应流程是：

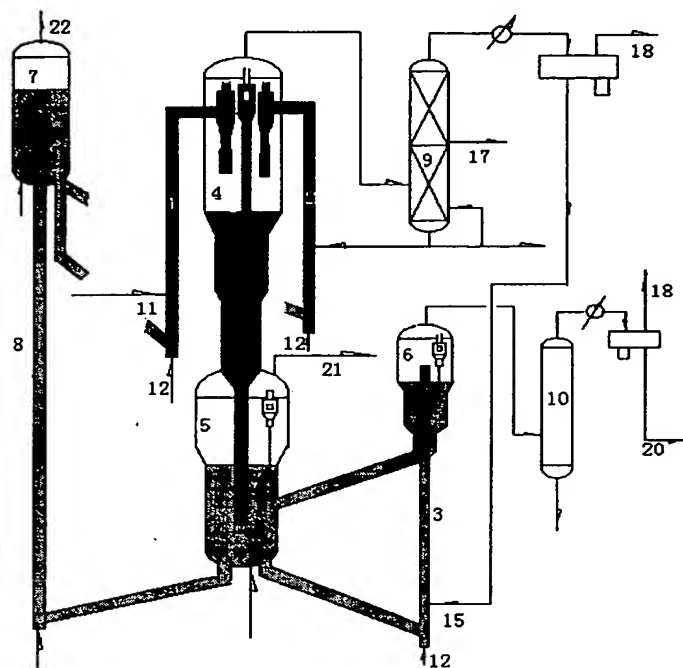
来自第一再生器（5）的高温催化剂进入第一段提升管（1）下部与新鲜原料油接触、汽化并进行反应，经历大约 1 秒钟左右的时间后，进入第一沉降器（4）将催化剂（称半待生催化剂）与油气分离，半待生催化剂经汽提段汽提分出携带的油气后返回第一再生器（5）进行再生，完成催化剂的第一个循环。油气进入分馏塔（9）进行产品分离，从分馏塔底部出来的回炼油和油浆进入第二段提升管（2），与来自第一再生器（5）的第二路再生催化剂接触并进行反应，经历大约 1 秒钟左右的时间后，进入第一沉降器（4）进行油剂分离，催化剂经汽提后也返回第一再生器，这是催化剂的第二路循环。柴油（17）从分馏塔抽出作为产品出装置；来自分馏塔顶的油气经冷凝冷却分为粗汽油（15）和催化富气（18），富气去吸收稳定系统，粗汽油进入第三段下行提升管（3），与来自催化剂缓冲罐（7）的高温催化剂（另一种不同性质的催化剂）接触并进行反应，经历大约半秒左右的时间进入第二沉降器（6）进行油剂分离，沉积少量焦炭的催化剂进入催化剂输送及烧焦管（8）再生后返回催化剂缓冲罐，这就是催化剂的第三路循环。从第二沉降器顶出来的油气含有大量乙烯、丙烯和高辛烷值汽油组分，还含有很少量的柴油组分，这些气体进入闪蒸塔（10），从塔底分出柴油组分，塔顶油

气经冷凝冷却分离为高辛烷值汽油和裂解气，并进入吸收稳定和气体分离系统进行后处理。气体分离系统得到的 C4 以上烯烃（16）返回第三段提升管，首先与来自催化剂缓冲罐（7）的高温催化剂接触反应。

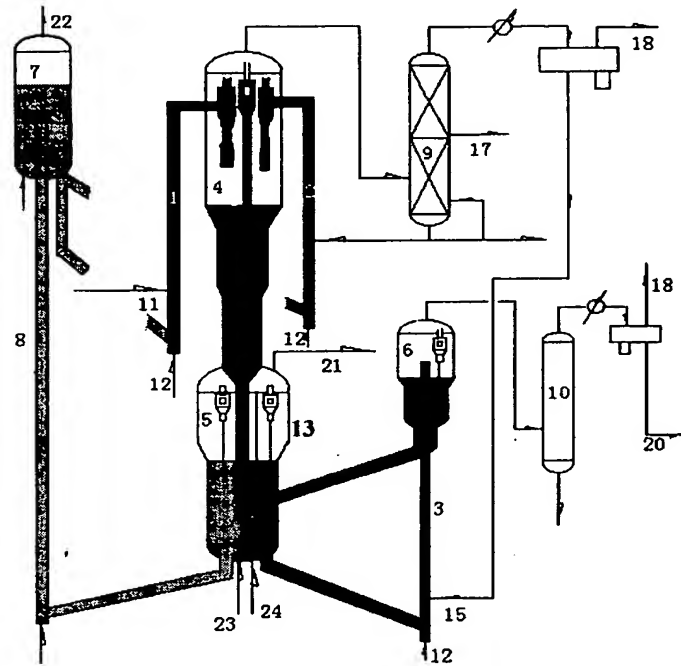
## 发明效果

与现有技术相比，本发明具有以下突出的特点：

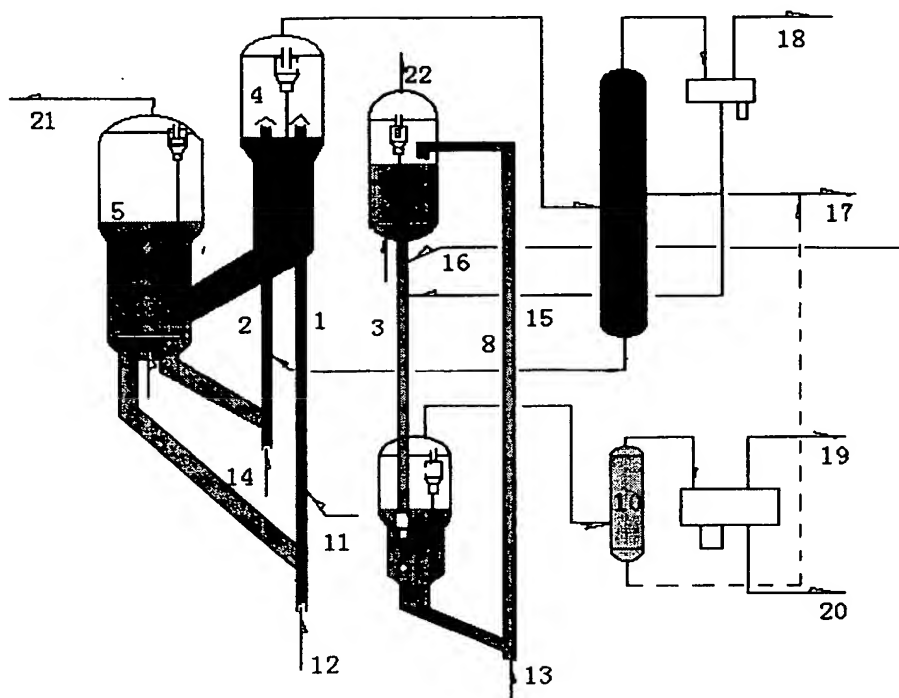
1. 强化和改善了重油催化裂化反应过程：可大幅度提高转化深度，在高转化率下获得最优的产品分布，提高轻质油品收率；显著改善催化汽油的质量：大幅度降低催化汽油中的烯烃含量、增加异构烃和芳烃含量，提高催化汽油辛烷值。
2. 以重质油为原料，采用三段提升管催化裂化工艺、采用新型乙烯丙烯催化剂，获得 40% 左右的乙烯丙烯和部分高辛烷值汽油组分。



附图 1



附图 2



附图 3